Ueber die

Darstellung und das Verhalten höherer Fettsäurechloride,

($C_nH_{2n-1}OCl$.)

Inaugural-Dissertation

eingereicht

der hohen philosophischen Fakultät

der Universität Basel

von

Josua Bürger
aus Siegburg,

am 10. Juli 1884.

(Promotion 20. Februar 1885.)

Bonn,
Universitäts-Buchdruckerei von Carl Georgi.
1885.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548826_0166

Meinem lieben Vater.

Bis vor Kurzem waren die höheren Fettkörper ein wenig zugängliches Ausgangsmaterial und galten allgemein als wenig reactionsfähig. Man kannte sie nur in ziemlich unreinem Zustande und reinigte sie nur in soweit, wie die Technik der Kerzenfabrikation es erforderte. Erst seit dem Jahre 1877, wo Herr Professor Krafft für seine Arbeiten über die hochmolecularen Fettkörper die Vacuumdestillation einführte, welche trotz vereinzelter Anläufe bis dahin nur in der Zuckerindustrie, aber in keinem wissenschaftlichen chemischen Laboratorium mit ähnlicher Consequenz verwerthet wurde, gelang es, diese höchst wichtigen Körper in voller Reinheit herzustellen. Für viele Substanzen beträgt die Differenz des Siedepunktes bei gewöhnlichem Luftdruck und beispielsweise einem Drucke von 15 mm ungefähr 120°. Bei manchen chemischen Verbindungen ist dieselbe vielleicht noch höher, bei anderen dagegen etwas niedriger. Es lässt sich leicht denken, dass diese Thatsache die Destillation hochmolecularer chemischer Körper bedeutend erleichtert, manchmal sogar geradezu ganz allein ermöglicht. Denn durch eine so bedeutende Herabdrückung des Verflüchtigungspunktes wird der Einfluss der bald spaltenden bald condensirenden hohen Temperatur in Verbindung mit dem der Luft bei der trockenen Destillation fast unschädlich gemacht. Ein weiterer Umstand, der zu berücksichtigen wäre ist der, dass bei einer in der Zukunft sicher zu erwartenden grösseren Anwendung der Vacuumdestillation in der chemischen Technik bedeutend an Feuerungsmaterial gespart wird. Schliesslich sei noch erwähnt, was auch schon Herr Professor Krafft seiner Zeit bemerkte, dass sich häufig bei einem stark verminderten Drucke weit leichter eine fractionirte Destil-

lation vornehmen lässt, als bei gewöhnlichem Atmosphärendrucke.

Hiernach darf man, glaube ich, nicht mit Unrecht behaupten, dass erst durch die Vacuumdestillation die genaue Kenntniss der höheren Homologen von organischen Substanzen gelingen konnte. Wie erwünscht dieselbe ist, geht aus der Thatsache hervor, dass sämmtliche Lehrbücher der organischen Chemie bis dahin mit Körpern wie Caprylalkohol $C_8H_{18}O$, Oenanthol $C_7H_{14}O$, Caprinsäure $C_{10}H_{20}O_2$ abschliessen mussten. Höher hinauf fand man noch wenige Angaben über die höheren Fettsäuren, ihre Zusammensetzung, Schmelzpuncte und einige Salze und Aether, aber ohne jeden Zusammenhang der isolirten Thatsachen.

Dieser Umstand veranlasste mich hauptsächlich, folgende, von meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. Krafft angeregte Arbeit zu unternehmen. Ein Theil der Resultate wurde bereits in den „Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft“ Jahrgang XVII, Heft 10 veröffentlicht.

Als Ausgangsmaterial dienten mir die nach den Angaben von F. Krafft dargestellten vier höheren Fettsäuren CnH_2nO_2, nämlich:

die Laurinsäure $C_{11}H_{23}.COOH$
die Myristinsäure $C_{13}H_{27}.COOH$
die Palmitinsäure $C_{15}H_{31}.COOH$
die Stearinsäure $C_{17}H_{35}.COOH$.

Zur Gewinnung der Laurinsäure wurden zwei Kilogramm käuflichen Lorbeeröles (Oleum laurinum unguinosum) nach und nach einer Lösung von 800 Theilen Kalihydrat in 800 Theilen Wasser unter Erwärmen zugesetzt. Man rührt fortwährend um, bis sich eine ganz feste Seife gebildet hat. Diese Seife wird dann allmählich in ein Gemisch von zwei Liter rauchender Salzsäure und einem Liter Wasser eingetragen. Man erwärmt circa eine Stunde, gegen Ende bis zum Sieden, wobei sich Alles löst und lässt die Masse erkalten. Mit einem Heber wird das aufschwimmende Oel in einen Scheidetrichter gebracht, nachdem schon vorher das unten befindliche Wasser abgezogen wurde. Man trennt das Oel noch von der geringen emulsiven Zwischenschicht und destillirt dasselbe im luftverdünnten Raume bei 100 mm Druck drei bis viermal, bis die resultirende Säure die Zeichen der vollen Reinheit trägt. Es ist gut, wenn man die erhaltene Säure noch aus sehr schwachem Alkohol umkrystallisirt, in der Filterpresse scharf auspresst und mehrmals über Wasser umschmilzt. Das Endproduct zeigte einen Schmelzpunct von 43,5° C. und einen Siedepunct von 22,5° C. bei 100 mm Druck.

Die Myristinsäure $C_{13}H_{27}.COOH$ wurde analog der Laurinsäure aus der Muscatbutter (Oleum nucistae expres-

sum) gewonnen. 500 gr Muscatbutter wurden mit einer Lösung von 180 gr Kalihydrat in 200 gr Wasser verseift, und die Säure aus dem Kalisalze durch Erwärmen mit einer Mischung von einem Liter Salzsäure in einem halben Liter Wasser in Freiheit gesetzt. Dieselbe wurde destillirt und rectificirt wie die Laurinsäure, schmolz schliesslich bei 53,5° C. und destillirte unter 100 mm Druck bei 248° C. Die Ausbeute an reiner Myristinsäure betrug etwa die Hälfte des Rohmaterials, während aus dem Lorbeeröl nur 10% Laurinsäure gewonnen wurden.

Die benutzte Palmitinsäure, welche aus Palmöl gerade wie die vorhin erwähnten Säuren dargestellt und durch Destillation und Umkrystallisation gereinigt war, zeigte einen Schmelzpunct von 62° und einen Siedepunct von 268,5° C. bei 100 mm.

Die Stärinsäure schmolz, nachdem sie ebenfalls destillirt und umkrystallisirt war, bei 69,2° C. und kochte bei 287° unter 100 mm Druck.

Von diesen Säuren ausgehend, wurde nun zur Darstellung der Säurechloride geschritten, von denen bis jetzt keines bekannt war. Villiers beschreibt zwar (Berliner Berichte IX 1932) das Palmitylchlorid als „eine bräunliche, bei 50° schmelzende Masse.“ Aus den Resultaten, welche ich erhielt, geht aber mit Evidenz hervor, dass er nur ein höchst unreines Product in den Händen hatte, welches ganz anders beschaffen gewesen ist, als das eigentliche reine Palmitylchlorid.

Im Uebrigen findet sich nur eine noch zu bestätigende Angabe über Arachinsäurechlorid $C_{20}H_{39}OCl$ von Tassinari (Berliner Berichte XI 2031. Das Lignocerinsäurechlorid $C_{24}H_{47}OCl$ wird von Hell und Hermanns als gelbliche Blätter vom Schmelzpunct 48—50° C. beschrieben. (Berliner Berichte XIII 1720.)

Laurylchlorid.

$C_{11}H_{23}COCl$.

30 gr Laurinsäure $C_{12}H_{24}O_2$ wurden mit 33 gr Phosphorpentachlorid, also mit etwas mehr, wie der berechneten Molecularmenge, die 31,2 gr verlangt hätte, vorsichtig in einer Retorte auf einem Wasserbade erwärmt. Bald stellt sich eine ziemlich lebhafte Salzsäureentwicklung ein, welche nach einiger Zeit aufhört. Die Reaction vollzieht sich nach folgender Gleichung:

$$C_{12}H_{24}O_2 + PCl_5 = C_{11}H_{23}COCl + POCl_3 + HCl.$$

Alsdann wurde die Retorte, der eine Vorlage beigegeben war, in einem Oelbade bis auf 120° erhitzt, nachdem sie mit einer Luftpumpe in Verbindung gesetzt worden war. Das entstandene Phosphoroxychlorid $POCl_3$ condensirte sich zum Theil in der Vorlage, zum Theil wurde es abgesaugt. Um sicher zu sein, dass in dem Chloride kein Phosphoroxychlorid gelöst bleibe, erhitzt man noch einige Zeit, nachdem keine Blasen mehr in der Retorte erscheinen. Das Rohproduct ist fast gar nicht gefärbt. Die factische Ausbeute ist der theoretisch berechneten ganz entsprechend. Destillirt man die Flüssigkeit, so erhält man ein völlig farbloses Destillat, dessen Siedepunct unter 17 mm Druck bei 144,5° C., unter 15 mm Druck bei 142,5° C. liegt. In dem Destillationskölbchen bleibt fast gar kein Rückstand zurück. Durch Verdunsten von schwefliger Säure mittelst der Wasserluftpumpe in dem von Herrn F. Krafft zu diesem Zwecke erdachten und hergestellten Apparate wurde der Schmelzpunct des Rohproductes gegen −19° C. (corrigirt −20° C.) gefunden, der des einmal destillirten Chlorides gegen −16° C. (corrigirt −17° C.).

Die Substanz besitzt in ausgesprochener Weise den Geruch eines Säurechlorides und verändert sich an der feuchten Luft rasch. Man thut deshalb gut, das Chlorid sobald wie möglich in ein Glasrohr einzuschmelzen. Auch ist es vortheilhaft, dasselbe vor zu starkem Sonnenlicht zu schützen, welches auch leicht zersetzend wirken kann.

Sowohl eine Kohlenwasserstoffbestimmung als auch eine Chloranalyse nach der Carius'schen Methode bestätigten die Zusammensetzung nach der Formel $C_{12}H_{23}OCl$.

I. Kohlenwasserstoffbestimmung:

Angewandte Substanz = 0,1832 gr
Erhaltenes Wasser = 0,1802 gr
Erhaltene Kohlensäure = 0,4444 gr.

Demnach:

10,92% H gefunden
10,52% H berechnet für $C_{12}H_{23}OCl$

\+ 0,4% H Differenz.

66,15% C gefunden
65,90% C berechnet für $C_{12}H_{23}OCl$

\+ 0,25% C Differenz.

II. Chloranalyse nach Carius:

Angewandte Substanz = 0,1837 gr
Erhaltenes Chlorsilber = 0,1215 gr.

Demnach:

16,36% Cl gefunden
16,24% Cl berechnet

0,12% Cl Differenz.

Myristylchlorid.

$C_{13}H_{27}COCl$.

30 gr der Myristinsäure wurden behufs Trocknung im Vacuum umgeschmolzen und in einer Retorte mit 28 gr Phosphorpentachlorid, statt der berechneten Menge von 27,36 gr, versetzt. Die weitere Darstellung ist analog der des Laurylchlorids, nur dass man beim Erhitzen auf dem Oelbade bis auf 130° geht.

Die Ausbeute ist auch hier die theoretische. Das Rohproduct ist fast ganz farblos. Im Siedekölbchen begann die Destillation unter 15 mm Druck bei 165,5—166°, der grössere Theil ging bei 167° C. über. Zum zweiten Mal destillirt, siedete das Chlorid bei 168° unter 15 mm Druck. Der Rückstand in dem Kolben ist ganz unbedeutend. Das äusserst klare Destillat erstarrt in einer Kältemischung sofort und schmilzt bei —1° C.

Die Analysen ergaben folgende Resultate.

I. Kohlenwasserstoffbestimmung.

Angewandte Substanz . . = 0,2103 gr
Erhaltenes Wasser . . . . = 0,2152 gr
Erhaltene Kohlensäure . = 0,5231 gr.

Demnach:

11,31 % H gefunden
10,95 % H berechnet auf $C_{13}H_{27}COCl$

0,36 % Differenz.

68,15 % C berechnet auf $C_{13}H_{27}COCl$
67,84 % C gefunden

0,21 % C Differenz.

II. Chlorbestimmung nach Carius.

Angewandte Substanz = 0,2279 gr
Erhaltenes Chlorsilber = 0,1351 gr.

Demnach:

14,65% Cl gefunden
14,40% Cl berechnet für $C_{13}H_{27}COCl$

0,25% Cl Differenz.

Palmitylchlorid.

$C_{15}H_{31}COCl$.

Auch die Darstellung des Palmitinsäurechlorids $C_{15}H_{31}COCl$ ist im Wesentlichen analog derjenigen der bereits beschriebenen Chloride. Es ist jedoch rathsam, im Oelbade auf ca. 140° C. zu erhitzen. Angewandt wurden 30 gr Palmitinsäure und 25 gr Phosphorpentachlorid, statt der berechneten Menge von 24,3 gr. Das Rohproduct ist eine etwas gelblich gefärbte Flüssigkeit, die je nach dem Ueberschuss von Phosphorpentachlorid etwas dunkler erscheint. In einer Kältemischung von Eis und Kochsalz erstarrte das Product sofort und zeigte, einmal fest geworden, einen Schmelzpunct von 11,5°—12° C. Bei einer zweiten Darstellung schmolz das Rohproduct schon bei 9°. Allerdings war hierbei mehr Phosphorpentachlorid als nöthig angewandt worden, und mag der tiefere Schmelzpunct von etwas weiter gehender Einwirkung des PCl_5 herrühren. Die Ausbeute ist die theoretisch berechnete. 63,5 gr $C_{16}H_{32}O_2$ ergaben 68,05 gr $C_{16}H_{31}OCl$. Das erhaltene Product liess sich gut destilliren und ging ganz klar und farblos über. Jedoch blieb ungefähr $^1/_6$ des Ganzen als dunkel gefärbter Condensationsrückstand in dem Destillationskolben zurück. Vielleicht hängt dies theilweise mit der etwas langsam ausgeführten Destillation zusammen, jedoch dürfte die Condensation in dem nahezu völligen Vacuum einer Quecksilberluftpumpe wohl ganz zu vermeiden sein. Der Rückstand wurde nicht näher untersucht. Bei der Destillation gingen die ersten Tropfen bei einem Drucke von 15 mm bei 192,5° C. über, die eigentliche Destillation fand zwischen 193—194° C. statt. Der Queck-

silberfaden des Thermometers stieg zuletzt langsam auf 196° C. Das farblose Destillat erstarrt bei guter Abkühlung und zeigt alsdann einen Schmelzpunkt von 12° C.

Einmal zum Schmelzen gebracht, wird das Chlorid erst zwischen 5 und 6° C. fest. Diese Eigenschaften des Ueberschmelzens zeigen alle von mir dargestellten Chloride.

I. Kohlenwasserstoffbestimmung:

Angewandte Substanz = 0,2017 gr
Erhaltenes Wasser = 0,2097 gr
Erhaltene Kohlensäure = 0,5171 gr.

Demnach:

11,55 % H gefunden
11,29 % H berechnet für $C_{15}H_{31}COCl$

+ 0,26 % H Differenz.

69,94 % C berechnet für $C_{15}H_{31}COCl$
69,91 % C gefunden

— 0,03 % C Differenz.

II. Chlorbestimmung nach Carius:

Angewandte Substanz = 0,1711 gr
Erhaltenes Chlorsilber = 0,0896 gr.

Demnach:

12,95 % Cl gefunden
12,93 % Cl berechnet für $C_{15}H_{31}COCl$

+ 0,02 % Cl Differenz.

Stearylchlorid.

$C_{17}H_{35}COCl$.

Ueber die Darstellung des Stearylchlorides braucht nichts Weiteres gesagt zu werden, da sie mit der der vorhin erwähnten Chloride fast identisch ist. Mit der Temperatur beim Abtreiben des $POCl_3$ kann man jedoch auf 150° C. gehen. Die Ausbeute ist auch hier die theoretische. Das etwas grau gefärbte Product erstarrt sofort und schmilzt bei 21,5° C., nach starkem Auspressen bei 23° C. Bei 18 mm Druck destillirt das Chlorid klar über und erstarrt sofort zu einer schneeweissen krystallinischen Masse. Der Anfang der Destillation unter 18 mm Druck ist bei 216,5 —217°, die eigentliche Destillation bei 218° C. Eine Ablesung unter 15 mm ergab einen Siedepunct von 215° C.

I. Kohlenwasserstoffbestimmung:

Angewandte Substanz = 0,2043 gr
Erhaltenes Wasser = 0,2150 gr
Erhaltene Kohlensäure = 0,5334 gr.

Demnach:

11,69% H gefunden
11,56% H berechnet für $C_{17}H_{35}COCl$

+0,13% H Differenz.

71,40% C berechnet für $C_{17}H_{35}COCl$
71,20% C gefunden

0,20% C Differenz.

II. Chlorbestimmung nach Carius:

Angewandte Substanz = 0,2364 gr
Erhaltenes Wasser = 0,1132 gr.

Demnach:

11,84 % Cl gefunden
11,71 % Cl berechnet für $C_{17}H_{35}COCl$

+0,13 % Cl Differenz.

Nachdem nun auf vorgenannter Weise die Chloride in voller Reinheit dargestellt und ihre Constanten so genau wie möglich bestimmt waren, galt es in zweiter Linie ihre Reactionsfähigkeit nachzuweisen. Da es von grossem Interesse zu sein schien, den Einfluss zu untersuchen, welchen die Einführung so hoher Fettsäurereste in aromatische Verbindungen hätte, so wurde vorab die Darstellung der gemischten Phenol- und para-Kresolaether unternommen. Bisher waren nur die niederen Essigsäure-Phenol- und para-Kresolaether bekannt. Wie die folgenden Resultate zeigen werden, wurde meine Vermuthung der grossen Reactionsfähigkeit der höheren Fettsäurechloride völlig bestätigt.

Laurinsäure-Phenolaether
oder
Phenyllaurinat.

$C_{18}H_{28}O_2$.

5 gr Laurylchlorid wurden mit der berechneten Molecularmenge, also mit 2,1 gr Phenol in einem kleinen Kölbchen zusammengebracht. Eine Salzsäureentwicklung trat schon bei der gewöhnlichen Tagestemperatur ein. Zur Vollendung der Reaction erhitzte ich das Kölbchen in einem Oelbade bis gegen 100° C. so lange wie noch Salzsäure entwich. Das entstandene Product bildete eine feste weisse Masse, die, mehrmals aus heissem Alkohol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 24,5° zeigte. Ohne jeglichen Verlust wurde der Aether überdestillirt. Sein Siede-

punct lag unter 14 mm Druck bei 208,5° C. und unter 15 mm Druck bei 210° C. (Thermometer bis 170° C. im Dampf). Die Kohlenwasserstoffbestimmung ergab, dass seine Zusammensetzung mit der Formel $C_{18}H_{28}O_2$ übereinstimmte.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

Angewandte Substanz = 0,2139 gr
Erhaltenes Wasser = 0,1985 gr
Erhaltene Kohlensäure = 0,6135 gr.

Demnach:

10,31% H gefunden
10,14% H berechnet für $C_{18}H_{28}O_2$

+0,17% H Differenz.

78,26% C berechnet für $C_{18}H_{28}O_2$
78,22% C gefunden

—0,04% C Differenz.

Myristinsäure-Phenolaether
oder
Phenylmyristat.

$C_{20}H_{32}O_2$.

Bringt man 5 gr Myristinsäurechlorid und 1,9 gr Phenol in einem Erlenmeyer'schen Kölbchen zusammen, so zeigt sich schon in der Kälte eine Reaction. Der Exsiccator, unter den das Kölbchen gestellt wurde, war bald ganz mit Salzsäuredämpfen angefüllt. Das Reactionsproduct bildete eine schneeweisse Masse. Man erhitzte im Oelbade Anfangs bei 100° C., allmählich bis auf 150° C. und nahm das Kölbchen vom Feuer, als keine Salzsäuredämpfe

mehr sich zeigten. Der Aether erstarrte sofort und hatte eine schwach gelbliche Farbe. Zwischen Filtrirpapier ausgepresst, zeigte er den Schmelzpunkt 35,75° C. Umkrystallisirt aus heissem Alkohol bildet er schöne glänzend weisse Blättchen, welche bei 36° C. schmelzen. Der Körper liess sich, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, überdestilliren. Er siedete unter einem Druck von 15 mm bei 230° (Thermometer bis 170° C. im Dampf).

Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_{20}H_{32}O_2$.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

Angewandte Substanz = 0,2346 gr
Erhaltenes Wasser = 0,2248 gr
Erhaltene Kohlensäure = 0,680 gr.

Demnach:

10,64% H gefunden
10,52% H berechnet für $C_{20}H_{32}O_2$

+ 0,12% H Differenz.

79,05% C gefunden
78,94% C berechnet für $C_{20}H_{32}O_2$

+ 0,11% C Differenz.

Palmitinsäure - Phenolaether,
oder
Phenylpalmitat.

$C_{22}H_{36}O_2$.

5 gr Palmitinsäurechlorid mit 1,7 gr Phenol in einem Kölbchen auf dem Oelbade so lange erhitzt, als noch Salzsäuredämpfe bemerkbar waren, ergaben ein schönes weisses

Product, welches aus Alkohol in Blättern auskrystallisirte. Dieselben zeigten den Schmelzpunkt 45°. Bei 250° C unter 15,5 mm Druck überdestillirt, hinterliess der Aether nur einen geringen aus Zersetzungsproducten gebildeten Rückstand. Bei 15 mm lag der Siedepunct bei 249,5° C.

Aus der folgenden Analyse geht die Formel $C_{22}H_{36}O_2$ hervor.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

Angewandte Substanz . . = 0,2448 gr
Erhaltenes Wasser . . . = 0,2382 gr
Erhaltene Kohlensäure . = 0,7147 gr.

Demnach:

10,84 % H berechnet für $C_{22}H_{36}O_2$
10,81 % H gefunden

—0,03 % H Differenz.

79,62 % C gefunden
79,51 % C berechnet für $C_{22}H_{36}O_2$

+0,11 % C Differenz.

Stearinsäure-Phenolaether,

oder

Phenylstearat.

$C_{24}H_{40}O_2$.

Auch bei der Darstellung des Phenylstearats wurde ähnlich wie vorhin verfahren. 5 gr Stearinsäurechlorid wurden längere Zeit mit 1,55 gr Phenol in dem Oelbade bis auf die Temperatur von 160° C. erhitzt. Als die Salzsäureentwicklung aufhörte, liess man erkalten und krystalli-

sirte das Erstarrungsproduct aus heissem Alkohol um. Die weissen Krystallblättchen schmolzen bei 52° C. Auch dieser Aether liess sich destilliren und ging unter 15,5 mm Druck bei 267,5° C., unter 15 mm bei 267° C. über (Thermometer bis 170° C. im Dampf), ohne dass ein grösserer Zersetzungsrückstand in dem Destillationskolben verblieben wäre.

Die Analyse berechtigte zur Annahme der Zusammensetzung $C_{24}H_{40}O_2$.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

Angewandte Substanz . . . = 0,2238 gr
Erhaltenes Wasser . . . . . = 0,2250 gr
Erhaltene Kohlensäure . . = 0,6536 gr.

Demnach:

11,17 % H gefunden
11,11 % H berechnet für $C_{24}H_{40}O_2$
+ 0,06 % H Differenz.

80,00 % C berechnet für $C_{24}H_{40}O_2$
79,65 % C gefunden
— 0,35 % C Differenz.

Darstellung der para-Kresolaether.

Als Ausgangsmaterial diente ein para-Kresol, welches den Schmelzpunct 36° C. hatte und bei 198° siedete. Die Darstellung bot keinerlei Schwierigkeiten dar. Analog den Phenolaethern erhitzte man den Parakresollaurinsäureaether nur bis 120° C. und liess die Temperatur bei den höheren Aethern entsprechend steigen, bei dem Stearinsäureaether bis auf 160° C. Alle para-Kresolaether zeigen aus heissem Alkohol eine Krystallisationsform von völlig gleichem Cha-

rakter. Sämmtlich lassen sie sich destilliren, die höheren allerdings mit Hinterlassung eines Rückstandes.

Laurinsäure-para-Kresolaether,

oder

para-Kresyllaurinat.

$C_{19}H_{30}O_2$.

Angewandt wurden 5,4 gr Laurylchloryd und 2,6 gr para-Kresol.

Der Schmelzpunct des Endproductes liegt bei 28° C. der Siedepunct unter 14 mm Druck bei 218,5° C., unter 15 mm bei 219,5° C.

Die Analyse ergab:

Kohlenwasserstoffbestimmung.

Erhaltenes Wasser . . . . = 0,2251 gr
Erhaltene Kohlensäure . = 0,6902 gr
Angewandte Substanz . . = 0,2392 gr.

Demnach:

10,45 % H gefunden
10,34 % H berechnet für $C_{19}H_{30}O_2$
+ 0,11 % H Differenz.

78,69 % C gefunden
78,62 % C berechnet für $C_{19}H_{30}O_2$
— 0,07 % C Differenz.

Myristinsäure-para-Kresolaether,

oder

para-Kresylmyristat.

$C_{21}H_{34}O_2$.

6,3 gr Myristylchlorid wurde mit 2,8 gr para-Kresol erhitzt.

Der Schmelzpunct des Endproductes lag bei 39° C., der Siedepunct unter 16 mm Druck bei 240,5° C., unter 15 mm bei 239,5° C.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

Angewandte Substanz . . = 0,2236 gr
Erhaltenes Wasser . . . . = 0,2194 gr
Erhaltene Kohlensäure . = 0,6481 gr.

Demnach:

10,90% H gefunden
10,69% H berechnet für $C_{21}H_{34}O_2$

+ 0,21% H Differenz.

79,24% C berechnet für $C_{21}H_{34}O_2$
79,05% C gefunden

— 0,19% C Differenz.

Palmitinsäure-para-Kresolaether,

oder

para-Kreylpalmitat.

$C_{23}H_{38}O_2$.

6,17 gr Palmitylchlorid und 2,42 gr para-Kresol dienten als Ausgangsmaterial. Der Schmelzpunct des Aethers liegt bei 47° C., der Siedepunct unter 15 mm Druck bei 258° C.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

Angewandte Substanz . = 0,2333 gr
Erhaltenes Wasser . . . = 0,2339 gr
Erhaltene Kohlensäure . = 0,68135 gr.

Demnach:

11,13 % H gefunden
10,98 % H berechnet für $C_{23}H_{38}O_2$

+ 0,15 % H Differenz.

79,76 % C berechnet für $C_{23}H_{38}O_2$
79,64 % C gefunden

— 0,12 % C Differenz.

Stearinsäure-para-Kresolaether,

oder

para-Kresylstearat.

$C_{25}H_{42}O_2$.

Aus 8,2 gr Stearylchlorid und 2,9 gr para-Kresol wurde der Aether dargestellt. Sein Schmelzpunct liegt bei 54°, sein Siedepunct unter 15 mm Druck bei 276° C.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

Angewandte Substanz . . = 0,1953 gr
Erhaltenes Wasser . . . = 0,2026 gr
Erhaltene Kohlensäure . = 0,5760 gr.

Demnach:

11,52 % H gefunden
11,23 % H berechnet für $C_{25}H_{42}O_2$
+ 0,29 % H Differenz.

80,43 % C gefunden
80,21 % C berechnet für $C_{25}H_{42}O_2$
+ 0,22 % C Differenz.

Tabelle I.

Chloride.

Formel.	Schmelzpunct.	Differenz.	Siedepunct unter 15 mm.	Differenz.
Laurylchlorid				
$C_{12}H_{23}OCl$	— 17° C.		142,5° C.	
Myristylchlorid		16°		25,5
$C_{14}H_{27}OCl$	— 1° C.		168° C.	
Palmitylchlorid		13°		24,5
$C_{16}H_{31}OCl$	+ 12° C.		192,5° C.	
Stearylchlorid		11°		22,5
$C_{18}H_{35}OCl$	+ 23° C.		215° C.	

Tabelle II.

Phenolaether

Formel.	Schmelz-punct.	Differenz.	Siedepunct bei 15 mm.	Differenz.
Phenyllaurinat				
$C_{18}H_{28}O_2$	24,5° C.		210° C.	
Phenylmyristat		11,5°		20
$C_{20}H_{32}O_2$	36°		230°	
Phenylpalmitat		9°		19,5
$C_{22}H_{36}O_2$	45°		249,5°	
Phenylstearat		7°		17,5
$C_{24}H_{40}O_2$	52°		267°	

Tabelle III.

Parakresolaether.

p-Kresyllaurinat				
$C_{19}H_{30}O_2$	28° C.		219,5° C.	
p-Kresylmyristat		11°		20°
$C_{21}H_{34}O_2$	39°		239,5°	
p-Kresylpalmitat		8°		18,5°
$C_{23}H_{38}O_2$	47°		258°	
p-Kresylstereat		7°		18°
$C_{25}H_{42}O_2$	54°		276°	

Tabelle IV.

Paraffine.

Formel.	Schmelzpunct.	Differenz.	Siedepunct bei 15 mm.	Differenz.
Normaldodecan $C_{12}H_{26}$	— 12° C.	16°	98° C.	31,5°
Normaltetradecan $C_{14}H_{30}$	+ 4°	14°	129,5°	28°
Normalhexadecan $C_{16}H_{34}$	18°	10°	157,5°	24,5°
Normaloctadecan $C_{18}H_{38}$	28°		182°	

Tabelle V.

Olefine.

Dodecylen $C_{12}H_{24}$	— 31° C.	19°	96° C.	31°
Tetradecylen $C_{14}H_{28}$	— 12°	16°	127°	28°
Hexadecylen $C_{16}H_{32}$	+ 4°	14°	155°	24°
Octadecylen $C_{18}H_{36}$	+ 18°		179°	

Tabelle VI.

Acetylene.

Dodecyliden $C_{12}H_{22}$	— 9° C.	15,5°	105° C.	29°
Tetradecyliden $C_{14}H_{26}$	6,5°	13,5°	134°	26°
Hexadecyliden $C_{16}H_{30}$	20°	10°	160°	24°
Octadecyliden $C_{18}H_{34}$	30°		184°	

Tabelle VII.

Alkohole.

Formel.	Schmelzpunct.	Differenz.	Siedepunct bei 15 mm.	Differenz.
normal primärer Dodecylalkohol $C_{12}H_{26}O$	24° C.		143,5° C.	
normal primärer Tetradecylalkohol $C_{14}H_{30}O$	38°	14°	167°	23,5°
normal primärer Hexadecylalkohol $C_{16}H_{34}O$	49,5°	11,5°	189,5°	22,5°
normal primärer Octadecylalkohol $C_{18}H_{38}O$	59°	9,5°	210,5°	21°

Tabelle VIII.

Säuren.

Laurinsäure $C_{12}H_{24}O_2$	43,5° C.		176° C.	
Myristinsäure $C_{14}H_{28}O_2$	53,5°	10°	196,5°	20,5°
Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2$	62°	8,5°	215°	18,5°
Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$	69,2°	7,2°	232°	17°

Tabelle IX.

Ketone.

Formel	Schmelzpunct.	Differenz.
Lauron $C_{23}H_{46}O$	69° C.	7,3°
Myristan $C_{27}H_{54}O$	76,3°	6,5°
Palmitan $C_{31}H_{62}O$	82,8°	5,6°
Stearan $C_{35}H_{70}O$	88,4°	

Vergleicht man die vorstehende Zusammenstellung der von mir dargestellten Chloride der höheren Fettsäuren und ihrer Phenol- und para-Kresolaether bezüglich ihrer Schmelzpuncte und Siedetemperaturen mit den gleichfalls tabellarisch zusammengestellten von F. Krafft bestimmten gleichen Constanten der entsprechenden Paraffine, Olefine, Acetylene, Alkohole, Säuren und Ketone, so wird man die Aufstellung folgender Behauptung für berechtigt halten müssen:

I. In den homologen Reihen der höheren Kohlenwasserstoffe der Methanreihe, der Fettsäuren, Ketone, Haloidderivate und gemischten Aether nehmen mit steigendem Moleculargewicht die Differenzen der Schmelzpuncte sowie der unter einem gleichen Druck bestimmten Siedepuncte progressiv ab.

Eine schöne Bestätigung dieses Satzes bietet das von Hell und Hermanns dargestellte Lignocerinsäurechlorid $C_{24}H_{47}OCl$. Denn nimmt man eine regelmässige steigende Fortsetzung der Schmelzpunctsdifferenzen an, so findet man in der That fast völlig genau den von den obengenannten Chemikern für das Lignocerinsäurechlorid angegebenen Schmelzpunct. Mit Hülfe dieses Satzes kann man also ebensowohl die Schmelz- und Siedepuncte der höheren Homologen der dargestellten Körper wie die der vorangehenden voraus bestimmen. Man hat so auch eine Controlle für den Grad der Reinheit der eventuell darzustellenden höheren oder niederen Glieder der Reihen.

II. Vergleicht man homologe Kohlenwasserstoffpaare von gleicher Kohlenstoffatomzahl mit einander, so kommt man auf annähernd gleiche Siedepunctsdifferenzen z. B.

$$\left.\begin{matrix} C_{12}H_{26} \\ C_{14}H_{30} \end{matrix}\right\rangle 31{,}5 \qquad \left.\begin{matrix} C_{12}H_{24} \\ C_{14}H_{28} \end{matrix}\right\rangle 31^{0}$$

$$\left.\begin{matrix} C_{12}H_{22} \\ C_{14}H_{26} \end{matrix}\right\rangle 29^{0}.$$

Die geringe Abnahme der Differenz von den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n+2}, zu den C_nH_{2n} und C_nH_{2n-2} dürfte wohl mit dem Abnehmen des Wasserstoffs in den betreffenden in Zusammenhang zu bringen sein. — Die Siedepunctsdifferenzen der Chloride von gleicher Kohlenstoffatomzahl sind dagegen geringer

$$\left.\begin{matrix} C_{12}H_{23}OCl \\ C_{14}H_{27}OCl \end{matrix}\right\rangle 25{,}5^0.$$

Bei den Alkoholen von derselben Kohlenstoffatomzahl nahmen sie nochmals ab:

$$\left.\begin{matrix} C_{12}H_{26}O \\ C_{14}H_{30}O \end{matrix}\right\rangle 23{,}5^0.$$

und sinken bei den correspondirenden Säuren noch tiefer:

$$\left.\begin{matrix} C_{12}H_{24}O_2 \\ C_{14}H_{28}O_2 \end{matrix}\right\rangle 20{,}5^0.$$

Vielleicht geben weitere Beobachtungen in der Richtung von I über die nothwendig vorhandenen oberen Grenzen der homologen Reihen näheren Aufschluss.

Weitere Reactionsversuche mit den höheren Fettsäurechloriden.

Nach den früher angegebenen Methoden wurden ferner noch die entsprechenden neutralen Resorcinaether dargestellt. Sie krystallisiren in schönen weissen Blättchen und zeigen betreffs der Schmelzpuncte die nämliche bereits erwähnte Gesetzmässigkeit.

Formel.	Schmelzpunkt.	Differenz.
neutraler Resorcinlaurinsäureaether	44,5 °	
neutraler Resorcinmyristinsäureaether	53 °	8,5
neutraler Resorcinpalmitinsäureaether	60 °	7
neutraler Resorcinstearinsäureaether	66 °	6

Es bildet sich auch der neutrale Resorcinaether, wenn man gleiche Molecüle-Resorcin und Lauylchlorid nimmt. Die Salzsäureentwicklung tritt schon bei 90° ein. Es wurde noch ca. eine halbe Stunde auf 110—120° erhitzt. Die noch warme Flüssigkeit zeigte eine sehr schöne purpurroth-violette Farbe, welche an die Phtaleine erinnerte. Es wurde noch ein Molecül Resorcin zugesetzt und längere Zeit bis auf 130° erhitzt. Das in der Wärme nunmehr nur gelblich gefärbte Product erstarrte in der Kälte zu einer grau weissen Masse, die sich, nachdem sie vom überschüssigen Resorcin befreit war, als neutraler Aether herausstellte.

Nur in der Absicht, die grosse Reactionsfähigkeit der Chloride zu bestätigen, wurden alsdann noch folgende Verbindungen ohne Schwierigkeit ganz wie vorhin dargestellt.

I. α und β Naphtol-Laurinsäureaether.
α und β Naphtol-Myristinsäureaether.
α und β Naphtol-Palmitinsäureaether.
α und β Naphtol-Stearinsäureaether.

II. Hydrochinonlaurinat.
Hydrochinonmyristat.
Hydrochinonpalmitat.
Hydrochinonstearat.

III. Laurinsäureanilid.
Myristinsäureanilid.
Palmitinsäureanilid.
Stearinsäureanilid.

IV. para-Nitrophenollaurinat.
para-Nitrophenolmyristat.
para-Nitrophenolpalmitat.
para-Nitrophenolstearat.

Alle vorgenannten Körper sind von grosser Krystallisationsfähigkeit. Alle sind schneeweiss. Ein gelb gefärbtes Product ergaben die ebenfalls dargestellten neutralen Alizarinaether, ein roth-bräunliches die Purpurinaether.

V. neutraler Alizarinlaurinsäureaether.
neutraler Alizarinmyristinsäureaether.
neutraler Alizarinpalmitinsäureaether.
neutraler Alizarinstearinsäureaether.

VI. neutraler Purpurinlaurinsäureaether.
neutraler Purpurinmyristinsäureaether.
neutraler Purpurinpalmitinsäureaether.
neutraler Purpurinstearinsäureaether.

Alle vorgenannten Verbindungen erleiden an trockner Luft keinerlei Veränderung.

An die vorstehenden ausgearbeiteten reihen sich complicirtere Condensationsprocesse an, welche bei eventuellem Gelingen interessante Resultate in Aussicht stellen.

Es wurde der Versuch gemacht, durch Condensation mittelst Chlorzink aus Resorcin und Laurylchlorid ein dem von M. Nencki und N. Sieber dargestellten Dioxyacetophon entsprechendes Product zu erhalten, in welchem an Stelle des Essigsäurerestes der Laurinsäurerest gebunden wäre, sowie durch weitere Einwirkung des Chlorzinks zu einem dem Resacetein entsprechenden Körper zu gelangen. Schliesslich suchte ich noch durch Erhitzen von Phenylbenzoat mit Laurylchlorid auf 150—180° C. und mehrstündigem Behandeln der Masse mit Chlorzink, wodurch lebhafte Salzsäureentwicklung eintrat, zu dem Laurylphenolbenzoat und hieraus zu dem Laurophenol zu gelangen. Beide Versuche ergaben bisher noch nicht die gewünschten Resultate. Ich hege jedoch den festen Glauben, dass schliesslich eben so leicht wie die Darstellung der von mir beschriebenen Körper, auch diejenige der complicirter zusammengesetzten chemischen Verbindungen der höheren Fettsäurechloride gelingen muss. Von grösstem Einflusse dürfte die Einführung von solchen hochmolecularen Fettsäureresten auf die Beständigkeit der chemischen Verbindungen beispielsweise der organischen Farbstoffe sein. Nehmen doch auch jetzt schon einige Forscher (unter Anderen Wartha) an, dass sowohl das Feuer wie die Haltbarkeit des Türkischroths von einer solchen Fettsäurealizarinverbindung herrühre.

Neben dem grossen rein theoretischen Interesse, welches die höheren Glieder der homologen Reihen darbieten, sprechen also auch rein technische Gründe für die genaue Durchforschung der besprochenen Gebiete.

Die wichtigsten chemischen Resultate der vorstehenden experimentellen Untersuchung sind folgende:

I. Die höheren Säurechloride der Reihe $C_nH_{2n-1}OCl$ lassen sich leicht rein darstellen.

II. Diese Körper sind ebenso reactionsfähig wie ihr vielfach angewandtes Homologon, das Acetylchlorid.

Schliesslich sei es mir noch gestattet, meinem hochgeschätzten Lehrer, Herrn Professor Dr. F. Krafft, der nie ermüdete, mir während meiner Studien mit Rath und That beizustehen, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.